

10、W1348-01

AIR POLE FOR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP11214014
Publication date: 1999-08-06
Inventor: HISHINUMA YUICHI; MATSUZAKI YOSHIO
Applicant: TOKYO GAS CO LTD
Classification:
- international: H01M4/88; H01M8/02
- european:
Application number: JP19980016014 19980128
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP11214014

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an air pole for a solid electrolyte type fuel cell with a small polarization, even at a low temperature and with good long-term stability.

SOLUTION: A manufacturing method for an air pole is such that an oxide power body having a composition of $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{(3+\delta)}$, a material including element E, and a material including Ce are mixed and fired to mix particles $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{(3+\delta)}$ and CeO_2 system fine particles $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ in a well dispersed condition. $Ce_{1-x}E_xO_{(2-\delta)}$ is contained within a range of 0.5 to 50 wt.%, A is a combination of one or two or more from among La, Y, Sm, Gd, Pr, Ca, B is a combination of one or two or more from among Sr, Ba, Ca, C is a combination of one or two or more among Mn, Co, Ce, D is a combination of one or two or more among Cr, Ni, Mg, Zr, Ce, Fe, Al, E is a combination of one or two or more from among Ca, Y, Sm, Gd, La, Mg, Sc, Nd, Yb, Pr, Pb, Sr, Eu, Dy, Ba, Be, and $0 \leq x \leq 0.50$, $0 \leq y \leq 0.50$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214014

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/88
8/02H 0 1 M 4/88
8/02T
K

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-16014
(22) 出願日 平成10年(1998) 1月28日

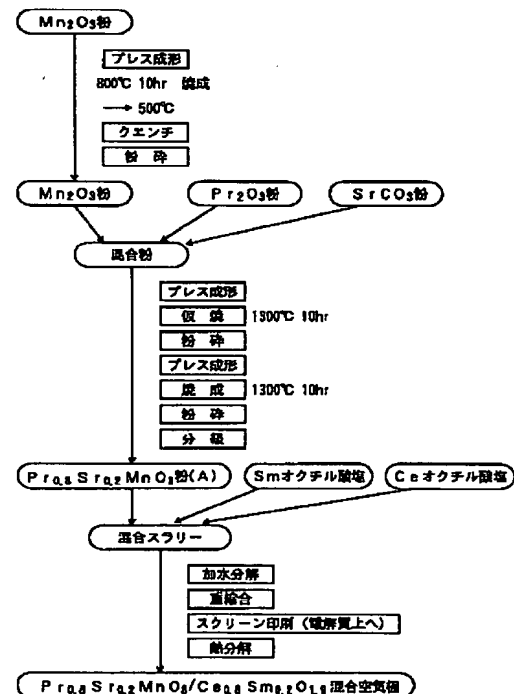
(71) 出願人 000220262
東京瓦斯株式会社
東京都港区海岸1丁目5番20号
(72) 発明者 菱沼 祐一
神奈川県横浜市金沢区釜利谷東6-36-1
(72) 発明者 松崎 良雄
東京都荒川区南千住3-28-70-901
(74) 代理人 弁理士 鈴木 弘男

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の空気極およびその作製方法

(57) 【要約】

【課題】 低温においても分極が小さく、且つ長期安定性の高い固体電解質型燃料電池の空気極を提供すること。

【解決手段】 固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{(3+\delta)}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これに元素Eを含む原料およびCeを含む原料を加えて混合し焼成することによって、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{(3+\delta)}$ 粒子とCeO₂系のCe_{1-x}E_xO_(2-\delta)の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、Ce_{1-x}E_xO_(2-\delta)が0.5~50wt%の範囲で含まれ、AはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{1.5-\delta}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これに元素Eを含む原料およびCeを含む原料を加えて混合し、焼成することによって、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{1.5-\delta}$ 粒子とCeO₂系のCe_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}が0.5～50wt%の範囲で含まれ、ここでAはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項2】AがLaであり、BがSrであり、CがMnであり、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項3】AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項4】AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項5】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項6】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項7】Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の出発原料がCeとEの金属有機化合物であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項8】前記金属有機化合物がオクチル酸塩、ナフテン酸塩、アセチルアセトネート錯体のいずれか1つ又は2つ以上の組合せであることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項9】AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項10】AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の出発原

料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項11】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項12】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項13】固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{1.5-\delta}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これにEおよびCeの金属有機化合物の溶液を加えてスラリーとし、このスラリーの中でEおよびCeの加水分解を行い、さらに重縮合反応を進行させた後、電解質上に塗布し、熱を加えて、熱分解反応を行い、さらに高温で焼成することによって、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{1.5-\delta}$ 粒子とCe_{1-x}E_xO_{1.2-δ}の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、Ce_{1-x}E_xO_{1.2-δ}が0.5～50wt%の範囲で含まれ、

ここでAはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項14】AがLaであり、BがSrであり、CがMnであり、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項15】AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項16】AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項17】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項18】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項13に記載

10

20

30

40

50

の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項19】 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeとEの金属有機化合物であることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項20】前記金属有機化合物がオクチル酸塩、ナフテン酸塩、アセチルアセトネート錯体のいずれか1つ又は2つ以上の組合せであることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項21】AがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項22】AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項23】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項24】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする請求項13に記載の固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法。

【請求項25】平均粒径が1～10 μ mの範囲にあり、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{2-\delta}$ の組成を有する粒子と、この粒子の周囲を取り囲む状態の平均粒径が0.1～2 μ mの範囲にあり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の組成を有する粒子とからなり、気孔率が20～50%の範囲にあり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ が0.5～50wt%の範囲で含まれ、

ここで、AはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項26】AがLaであり、BがSrであり、CがMnであり、EがSmまたはGdである、ことを特徴とする請求項25に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項27】AがPr、BがSr、CがMn、EがS

mまたはGdであることを特徴とする請求項25に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項28】AがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項25に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項29】AがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項25に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項30】AがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする請求項25に記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質型燃料電池の空気極およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は省資源の観点からだけではなく、環境に対する影響の観点からもエネルギー源として注目されている。

【0003】固体電解質型燃料電池(SOFC)は固体電解質層の片面に燃料極、その反対面に空気極を配置した単電池と、隣接するそれぞれ単電池同士を電氣的に直列に接続しかつ各単電池に燃料と酸化剤ガスを分配するセパレータと、を交互に積層して複層のスタックとして構成されていて、燃料電池の中でも動作温度が700～1000℃と高いことから発電効率が高く、構成材料がすべて固体であるため取扱いが容易であるなどの利点があるため、実用化が進んでいる。

【0004】固体電解質型燃料電池の単電池(セル)は中心となる固体電解質層の片面に最初に燃料極が1450℃程度の高温で焼成され、次に反対側の面に空気極が1150℃程度の低温で焼成されており、これらの電極はそれぞれ固体電解質層との間に界面を有している。固体電解質には主に8YSZ(YSZはイットリアをドープした安定化ジルコニア)または3YSZが用いられている。

【0005】空気極材料としてはLaSrMnO₃(LSMと称している)が代表的なものとして知られている。また、LSM中のLaを他元素で置換したものや、MnをCoに置き換えたCo系材料も提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来、LSMは作動温度1000℃では十分な性能を有するものの、作動温度の低温化に伴って吸着酸素の表面拡散が遅くなり、分極がかなり増大してしまう欠点があった。また、Co系は電解質との反応性が大きく長期安定性に問題があった。

【0007】本発明は、上述の点にかんがみてなされたもので、低温においても分極が小さく、且つ長期安定性の高い固体電解質型燃料電池の空気極を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため本発明は、固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{c1-\delta}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これに元素Eを含む原料およびCeを含む原料を加えて混合し、焼成することによって、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{c1-\delta}$ 粒子とCeO₂系のCe_{1-x} E_x O_{c2-\delta}の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、Ce_{1-x} E_x O_{c2-\delta}が0.5～50wt%の範囲で含まれ、ここでAはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ である、ことを特徴とする。

【0010】また、本発明はAがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0013】また、本発明はAがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであることを特徴とする。

【0014】また、本発明は $\text{Ce}_{1-x}\text{E}_x\text{O}_{2-\delta}$ の出発原料がCeまたはEの金属有機化合物であることを特徴とする。

【0015】また、本発明は前記金属有機化合物がオクチル酸塩、ナフテン酸塩、アセチルアセトネート錯体のいずれか1つ又は2つ以上の組合せであることを特徴とする。

【0016】また、本発明はAがPr、BがSr、CがMn、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0017】また、本発明はAがCa、BがCe、CがMn、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0018】また、本発明はAがLa、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0019】また、本発明はAがSm、BがSr、CがCo、EがSmまたはGdであり、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の出発原料がCeおよびEのオクチル酸塩であることを特徴とする。

【0020】また、本発明は固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法において、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{3-\delta}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これにEおよびCeの金属有機化合物の溶液を加えてスラリーとし、このスラリーの中でEおよびCeの加水分解を行い、さらに重縮合反応を進行させた後、電解質上に塗布し、熱を加えて、熱分解反応を行い、さらに高温で焼成することによって、 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{3-\delta}$ 粒子と $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$ が0.5～50wt%の範囲で含まれ、ここでAはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする。

【0021】また、本発明は平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあり、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{c1}$ 、 δ 、の組成を有する粒子と、この粒子の周囲を取り囲む状態の平均粒径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にあり、 $Ce_{1-x} E_x O_{c2}$ 、 δ 、の組成を有する粒子とからなり、気孔率が $20 \sim 50\%$ の範囲にあり、 $Ce_{1-x} E_x O_{c2}$ 、 δ 、が $0.5 \sim 50 \text{ wt}\%$ の範囲で含まれ、ここで、AはLa、Y、Sm、Gd、Pr、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、BはSr、Ba、Caのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、CはMn、Co、Ceのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、DはCr、Ni、Mg、Zr、Ce、Fe、Alのいずれか1つ又は2つ以上の組合せ、EはCa、Y、Sm、Gd、La、Mg、Sc、Nd、Yb、Pr、Pb、Sr、Eu、Dy、Ba、Beのいずれか1つ又は2つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$ 、 $0 \leq y \leq 0.50$ であることを特徴とする固体電解質型燃料電池を提供する。

【0022】

【発明の実施の形態】以下本発明を図面に基づいて説明する。

【0023】本発明による固体電解質型燃料電池の空気極の作製方法の概要は、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O_{(1-\delta)}$ の組成を有する酸化物の粉体と、これに元素Eを含む原料およびCeを含む原料を加えて混合し、焼成することによって、 $(A_{1-x} B_x) (C_{1-y} D_y) O$

c_3 , δ , 粒子と CeO_2 系の $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$, δ , の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成し、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$, δ , を 0.5~50wt% の範囲で含ませ、ここで A は La, Y, Sm, Gd, Pr, Ca のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、B は Sr, Ba, Ca のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、C は Mn, Co, Ce のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、D は Cr, Ni, Mg, Zr, Ce, Fe, Al のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せ、E は Ca, Y, Sm, Gd, La, Mg, Sc, Nd, Yb, Pr, Pb, Sr, Eu, Dy, Ba, Be のいずれか 1 つ又は 2 つ以上の組合せであり、 $0 \leq x \leq 0.50$, $0 \leq y \leq 0.50$ である。なお、本明細書中において組成式中の c_3 , δ , および c_2 , δ , は酸素の量を示す。

【0024】このように $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{c_3+\delta}$, のペロブスカイト系材料をベースとしてさらに CeO_2 系の $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$, δ , の微粒子を 0.5~50wt% の範囲で分散性よく混合させて空気極を形成することにより、 $Ce_{1-x}E_xO_{2-\delta}$, δ , が 0.5~50wt% の範囲で含ませることにより低温活性の良

好な空気極を作成した。

【0025】 $(A_{1-x}B_x)(C_{1-y}D_y)O_{c_3+\delta}$, 粉体と Ce, Sm の金属塩を原料とし、特に金属塩として金属有機化合物を用いることにより、目的の微構造と目的の性能が得られることが明らかとなった。

【0026】

【実施例1】図1は本発明による空気極作製方法の実施例1を説明するフロー図である。

【0027】上述の空気極材料の原料粉体のうち、マンガニ酸化物を 800℃ で 10 時間焼成し、これを 500℃ まで降温後、室温までクエンチし、これを粉砕して Mn_2O_3 , 粉とし、この Mn_2O_3 , 粉に Pr_2O_3 , 粉および Sr_2CO_3 , 粉を混合して混合粉とし、この混合粉をプレス成形し、これを 1300℃ で 10 時間仮焼しこれを粉砕する。再びこれを 1300℃ で 10 時間仮焼しこれを粉砕し、さらに分級して 2~3 μm の $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, 粉とする。この $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, 粉に Sm オクチル酸塩および Ce オクチル酸塩を加えて混合スラリーとする。次に、この混合スラリーを加水分解し、重縮合してこれを電解質上にスクリーン印刷し、さらに 500℃ で熱分解し、1150℃ で焼成し、Mn 系材料をベースとした $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, と、 CeO_2 系の $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$, の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成した。

【0028】

【実施例2】図2は本発明による空気極作製方法の実施例2を説明するフロー図である。

【0029】上述の空気極材料から Mn_2O_3 , 粉とするまでは上述の実施例1の場合と同一である。この Mn_2O_3 , 粉に CeO_2 , 粉および CaO 粉を混合して混合粉と

し、この混合粉をプレス成形し、これを 1300℃ で 10 時間仮焼しこれを粉砕する。再びこれを 1300℃ で 10 時間仮焼しこれを粉砕し、さらに分級して 2~3 μm の $Ca_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$, 粉とする。この $Ca_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$, 粉に Sm オクチル酸塩および Ce オクチル酸塩を加えて混合スラリーとする。次に、この混合スラリーを加水分解し、重縮合してこれを電解質上にスクリーン印刷し、さらに 500℃ で熱分解し、1150℃ で焼成し、Mn 系材料をベースとした $Ca_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$, と、 CeO_2 系の $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$, の微粒子を分散性よく混合させて空気極を形成した。

【0030】

【比較例1】図1の中のもの $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, 粉体 (A) をスクリーン印刷し、1150℃ で焼成したものである。

【0031】

【比較例2】図2の中のもの $Ca_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$, 粉体 (B) をスクリーン印刷し、1150℃ で焼成したものである。

【0032】

【比較例3】 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, 粉体をスクリーン印刷し、1150℃ で焼成したものである。

【0033】図3は本発明の方法で作製した空気極と従来法で作製した空気極との耐久性データ比較表である。

【0034】この図3から、本発明により作製した空気極は、長時間の運転による性能劣化 (分極の増加) がみられず、従来法の比較例より耐久性において優れていることが分かる。

【0035】図4は本発明の方法で高温焼成した空気極の性能を従来法で低温焼成した空気極の性能と比較して説明するグラフである。

【0036】横軸に電流密度を $\log(I/A \text{ cm}^{-2})$ で示し、縦軸に分極の大きさを mV で示す。

【0037】比較例3は従来の LSM 電極であるが、これと比較して実施例1、2 はいずれも分極の小さい優れた空気極である。

【0038】また実施例1は、比較例1のもの $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, に対して本発明を適用し、 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, と SDC の混合電極としたものであり、本発明の方法により電極性能が向上した。

【0039】同様に実施例2は比較例2のもの $Ca_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$, に対して本発明を適用し、 $Ca_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$, と SDC の混合電極としたものであり、本発明の適用により電極性能が向上し、分極が小さくなった。

【0040】図5は本発明の方法で作製された空気極の粒子構造の顕微鏡写真、図6は従来の方法で作製された空気極の粒子構造の顕微鏡写真である。

【0041】図5、6を比較することにより、本発明の空気極構造は、3~4 μm の Mn 系材料の周囲を 1 μm

程度の CeO_2 系材料が取り囲んでいることがわかる。そのため、本発明による空気極は低温においても分極が小さく、且つ長期安定性の高い性質を有する。

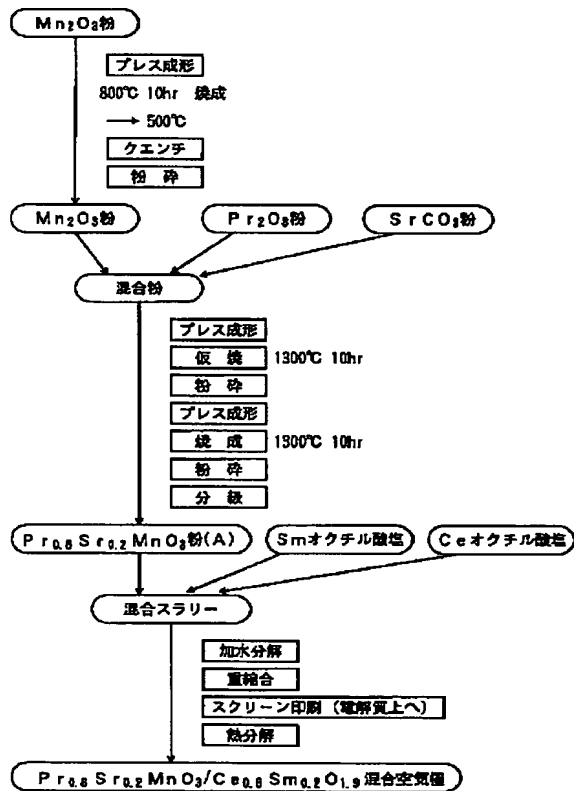
【0042】

【発明の効果】(1) 本発明の空気極の粒子構造は顕微鏡写真によれば、 $3\sim 4\mu\text{m}$ のMn系材料の周囲を $1\mu\text{m}$ 程度の CeO_2 系材料が取り囲んでいることが判明した。

(2) 本発明による空気極は低温においても分極が小さく、且つ長期安定性の高い性質を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図3】

	電流密度0.2A/cm ² 時の分極 (mV)		1000時間当たりの分極の増大 (mV)
	750℃	800℃	
実施例1	-100.9	-57.5	0
実施例2	-100.2	-59.7	0
比較例1	-	-57.9	10
比較例2	-	-65.3	15
比較例3	-230	-93.1	12

* 【図1】 本発明による空気極作製方法の実施例1を説明するフロー図である。

【図2】 本発明による空気極作製方法の実施例2を説明するフロー図である。

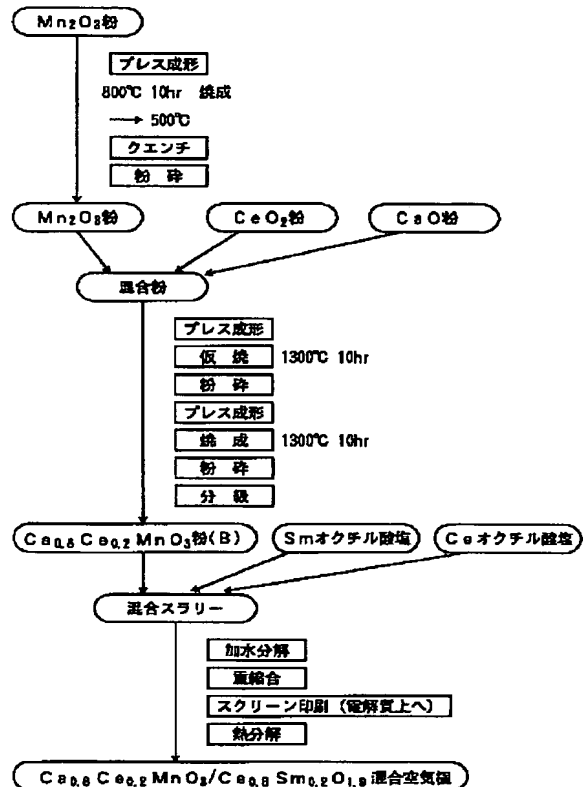
【図3】 本発明の方法で作製した空気極と従来法で作製した空気極との耐久性データ比較表である。

【図4】 図3の一部を示すグラフである。

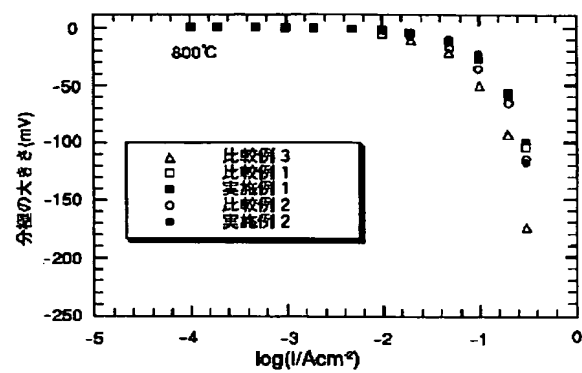
【図5】 本発明の方法で作製された空気極の粒子構造の顕微鏡写真である。

10 * 【図6】 従来法で作製された空気極の粒子構造の顕微鏡写真である。

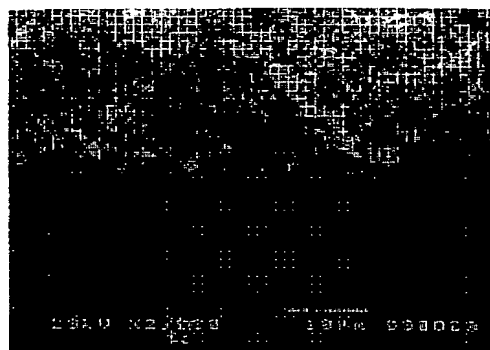
【図2】



【図4】



【図5】



【図6】



BEST AVAILABLE COPY